Über o-Disazo-benzol

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

JÜRG ROHNER

aus Basel

Basel

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.

1943

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0192

Über o-Disazo-benzol

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

JÜRG ROHNER
aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1943

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 25. Mai 1943.

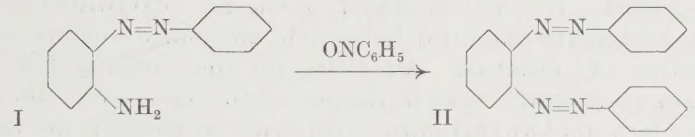
Prof. Dr. *H. Erlenmeyer*.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über o-Disazo-benzol.

Theoretischer Teil.

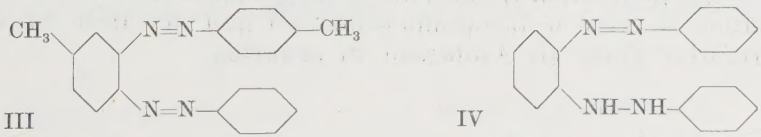
Im Anschluss an frühere Untersuchungen[1]) über p-Disazo-benzol und weitere Poly-azobenzole hatten wir Interesse, ähnliche Verbindungen auch in der o-Reihe darzustellen und zu untersuchen. Da es uns auf die Grundsubstanzen (ohne Auxochrom) ankam, wählten wir nicht den Weg der Diazotierung und Kupplung, sondern die früher von uns benutzte Nitrosobenzol-Methode. Das gegebene Ausgangsmaterial war das o-Amino-azobenzol (I). Wenn man seine Lösung in Eisessig bei Zimmertemperatur mit Nitrosobenzol stehen lässt, krystallisiert nach einiger Zeit in guter Ausbeute das noch unbekannte o-Disazo-benzol (II) in prachtvollen violettroten Blättchen vom Smp. 106°, die beim Umkrystallisieren grosse Platten bilden können.



I II

Ein Dimethylderivat (III) wurde bereits früher[2]) in unserem Laboratorium aus o-Amino-azo-p-toluol und Nitrosobenzol erhalten und als intensiv bordeauxrote Blättchen beschrieben.

Die Struktur des o-Disazo-benzols (II) wird durch seine reduktive Spaltung bewiesen. Bei der Hydrierung mit Wasserstoff und Platinoxyd werden 8 Wasserstoffatome aufgenommen, wobei die Substanz zu o-Phenylendiamin und Anilin zerfällt.



III IV

Zu seiner Charakterisierung waren zunächst die Produkte der partiellen Hydrierung zu untersuchen, zumal sich das o-Disazo-

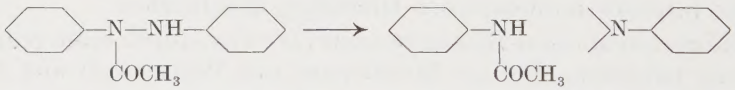
[1]) z. B. *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*, Helv. **21**, 711 (1938); vgl. auch *P. Ruggli* und *M. Stäuble*, Helv. **24**, 1080 (1941).

[2]) *P. Ruggli* und *A. Courtin*, Helv. **15**, 81, 99 (1932). Eigentliche Farbstoffe der o-Disazo-Reihe wurden dort und in späteren Mitteilungen beschrieben.

benzol wegen seiner genügenden Löslichkeit auch in kalten Lösungsmitteln für solche Versuche viel besser eignet als das früher bearbeitete, selbst in der Hitze recht schwerlösliche p-Disazo-benzol.

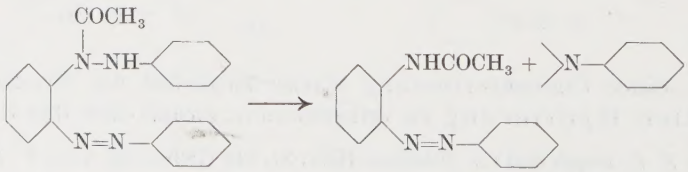
Von den Versuchen zur Teilreduktion bewährte sich zunächst kurzes Erwärmen mit Zinkstaub in ammoniakhaltigem Alkohol. Die tiefrote Lösung des o-Disazo-benzols (II) wird dabei etwas dunkler. Unterbricht man alsbald, so krystallisieren orangerote Nadeln, welche aus o-Hydrazo-azobenzol (IV) bestehen. Sie sind in krystallisierter Form heller, in Lösung jedoch etwas tiefer rot als o-Disazo-benzol unter gleichen Verhältnissen. Die Analysenwerte weichen natürlich wenig von denen des Disazo-benzols ab, doch geht die Struktur aus folgenden Tatsachen hervor: die hydrierende Spaltung zu o-Phenylen-diamin und Anilin erfordert 6 Wasserstoffatome. Bei längerem Stehen der Pyridinlösung des o-Hydrazo-azobenzols (IV) an der Luft wird durch Dehydrierung o-Disazo-benzol (II) zurückgebildet. Das trockene krystallisierte Präparat ist jedoch völlig beständig[1]); demnach scheint die sonst oft unbeständige Hydrazostufe durch die Azogruppe einigermassen stabilisiert zu werden.

Das p-Hydrazo-azobenzol wurde früher[2]) nur als Monoacetylderivat gefasst. Wir haben daher auch das o-Hydrazo-azobenzol (IV) mit Essigsäure-anhydrid behandelt und ein orangerotes Monoacetylderivat (V) erhalten. Als Beleg für die Stellung der Acetylgruppe am „äusseren" Stickstoffatom wurde hier nicht die hydrierende, sondern die thermische Spaltung ausgeführt, die bekanntlich beim einfachen Monoacetyl-hydrazobenzol unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zu Acetanilid und Azobenzol führt:



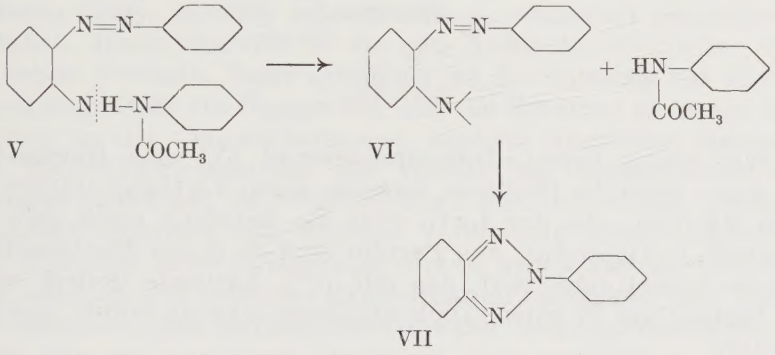
(dimerisiert zu Azobenzol)

Stände in unserem Beispiel die Acetylgruppe am „inneren" Stickstoffatom, so wäre o-Acetamino-azobenzol und der Rest NC_6H_5 in dimerisierter Form als Azobenzol zu erwarten.



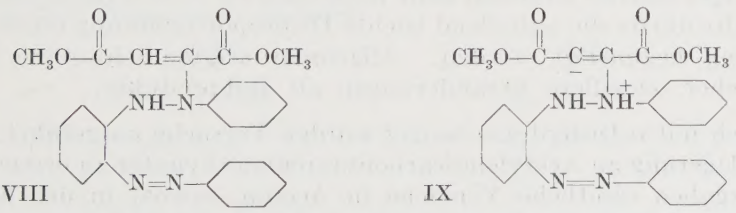
[1]) Nach einem halben Jahr war der Schmelzpunkt nur um 1,5° gesunken.
[2]) *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*, Helv. **21**, 713, 720, 721 (1938).

Statt dessen erhielten wir bei kurzem Erwärmen auf 180—200° in recht glatter Reaktion Acetanilid und 2-Phenyl-benzo-triazol (VII). Letzteres wurde sogar schneller rein erhalten als das durch Oxydation von o-Amino-azobenzol (I) dargestellte Vergleichspräparat. Die Spaltung ist also nach folgendem Schema (V, VI, VII) vor sich gegangen. Der ungesättigte Rest (VI) dimerisiert sich also nicht zu o,o'-Trisazo-benzol, sondern zeigt die vom o-Amino-azobenzol her bekannte Neigung zum Triazol-Ringschluss:



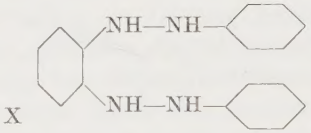
Kocht man das (nicht acetylierte) o-Hydrazo-azobenzol (IV) einige Zeit mit Eisessig, so erhält man 25% o-Disazo-benzol (II) und 25% 2-Phenyl-benzo-triazol (VII). Der Rest ist verharzt und riecht nach Anilin. Wie die Ausbeute zeigt, verläuft diese Reaktion weniger durchsichtig als die oben erwähnte.

Eine nach *O. Diels* und *J. Reese*[1]) ausgeführte Reaktion ergab ein Anlagerungsprodukt von einem Mol o-Hydrazo-azobenzol an ein Mol Acetylendicarbonsäuredimethylester. Am einfachsten würde das Additionsprodukt durch Formel VIII wiedergegeben. Doch bringen *Diels* und *Reese* beim Addukt des gewöhnlichen Hydrazobenzols wegen verschiedener dort diskutierter Eigenschaften eines Hydrazoanlagerungsproduktes noch eine andere Formel zur Diskussion. Dieser würde auf unseren Fall übertragen die Formel IX entsprechen.



[1]) A. **511**, 174 (1934).

Führt man die Reduktion des o-Disazo-benzols etwas weiter, so kann man das farblose o-Dishydrazo-benzol (X) fassen. Zweckmässig arbeitet man dabei nicht in kochendem Alkohol, sondern in Pyridin mit Zinkstaub und Ammoniak bei 20—30° bis zur Entfärbung. Durch rasche Aufarbeitung im Stickstoffstrom erhält man farblose Krystalle, die durch Umkrystallisieren analysenrein isoliert werden konnten. Sie hielten sich am ehesten in Stickstoffatmosphäre über festem Kaliumhydroxyd.



X

Wir finden beim o-Dishydrazo-benzol (X) eine Empfindlichkeit gegen zweierlei Einflüsse, nämlich gegen Luftsauerstoff und gegen Säuren. An der Luft wird die Substanz rasch gelb und orangerot, in Gegenwart von Pyridin wird sie in der Hauptsache zu o-Disazo-benzol dehydriert, das mit 70% Ausbeute isoliert wurde. Ein Ringschluss zu einem Diphenyl-benzo-tetrazin wurde nicht beobachtet.

Noch empfindlicher als gegen Luft ist die Substanz gegen Säuren, auch gegen Essigsäure-anhydrid und sogar gegen Kohlendioxyd. Sie wird dabei disproportioniert zu Anilin und o-Amino-azobenzol (I). Es besteht also grosse Neigung, den Wasserstoff der einen Hydrazogruppe an die andere abzugeben, wobei letztere aufgespalten wird, während erstere in eine Azogruppe übergeht. In der Tat wird ein unter Kohlendioxyd aufbewahrtes Präparat bald feucht und riecht nach Anilin, daneben findet man nahezu quantitativ o-Aminoazobenzol. Dies ist der Grund für Aufbewahrung über Kaliumhydroxyd.

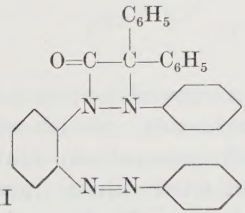
Im o-Dishydrazo-benzol liegt unseres Wissens der erste Fall der Isolierung eines Dis-hydrazokörpers vor. Die o-Stellung der Gruppen dürfte strukturell nicht wesentlich sein, wohl aber liegt ihr Vorzug in den günstigen Löslichkeitsverhältnissen, die ein vorsichtiges rasches Arbeiten ohne nennenswerte Erhitzung erlauben. Anderseits dürfte die auffallend leichte Disproportionierung durch die o-Stellung begünstigt werden. Allgemein zeigten sehr reine Präparate eher schnellere Veränderungen als Rohprodukte.

Auch mit o-Dishydrazo-benzol wurden Versuche ausgeführt, um eine Anlagerung an Acetylendicarbonsäuredimethylester zu erreichen. Doch ergaben sämtliche Versuche in Aceton, sowohl in der Kälte wie in der Wärme, und in Stickstoffatmosphäre nur Schmieren, aus denen nichts isoliert werden konnte.

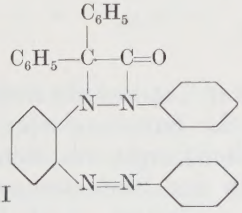
Vor kurzem haben *A. H. Cook* und *D. G. Jones*[1]) festgestellt, dass cis-Azobenzol mit Diphenylketen in Petroläther ein Additionsprodukt gibt, während die trans-Form erst nach längerem Erhitzen auf 125—130° mit 15 % Ausbeute reagiert, rascher natürlich bei Uviol-Belichtung infolge Umlagerung zur cis-Form. Auch wir haben unser o-Disazo-benzol mit Diphenylketen umgesetzt, wobei sich Benzol als Lösungsmittel bewährte. Es enstand — auch bei Anwendung von überschüssigem Diphenylketen — ein Additionsprodukt von 1 Mol o-Disazo-benzol an 1 Mol Diphenylketen. Die Substanz kristallisiert in grossen roten, ziemlich schwerlöslichen, prachtvoll ausgebildeten Krystallen. Bemerkenswert ist die gute Ausbeute: 97 % rohes, bzw. 72 % reines Produkt. Noch auffälliger ist die Tatsache der leichten Bildung angesichts des Umstandes, dass die Substanz nicht nur beim Belichten an der Quecksilberlampe, sondern mindestens ebensogut ohne Belichtung entsteht. Ein Versuch mit Diphenylketen und o-Hydrazo-azobenzol, bei welchem auch belichtet wurde, hätte bei Anlagerung eigentlich eine farblose Verbindung ergeben sollen. Es zeigte sich aber keine Entfärbung, und es wurde nur eine rote zähe Masse erhalten, die nicht zur Krystallisation zu bringen war. Sie bestand wahrscheinlich hauptsächlich aus den Ausgangsmaterialien. Es scheint also eine Azogruppe überhaupt nicht anzulagern.

Man könnte daher an die Möglichkeit denken, dass im Disazo-benzol eine der Azogruppen die cis-, die andere die trans-Konfiguration aufweise. Diese Hypothese möchten wir vorläufig ablehnen, da gerade bei einer o-Verbindung die cis-Form kaum freiwillig, d. h. ohne Energiezufuhr entstehen würde. Auch war unser o-Disazo-benzol chromatographisch einheitlich. Wir neigen daher zu der Auffassung, dass in unserem Falle die trans-, trans-Konfiguration vorliegt, und dass sie infolge der grossen Reaktionsfähigkeit leichter zu dieser Addition befähigt ist als das gewöhnliche trans-Azobenzol. Durch Belichtung des o-Disazo-benzols ist vielleicht die Möglichkeit gegeben, eine Ausbildung von stereoisomeren Formen zu erreichen.

Was die Art der Anlagerung des Disazo-benzols an Diphenylketen betrifft, kamen zuerst zwei Formeln in Betracht (XI) und (XII). Um eventuell zwischen diesen beiden unterscheiden zu können, wurde katalytisch reduziert. Die Hydrierung war dabei bei der Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff beendet.



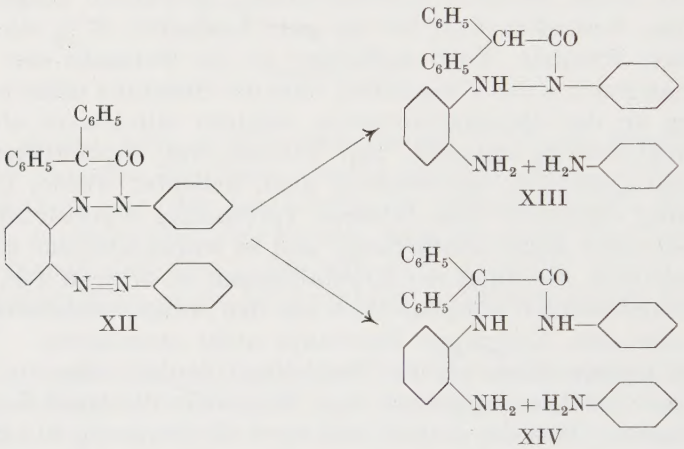
XI



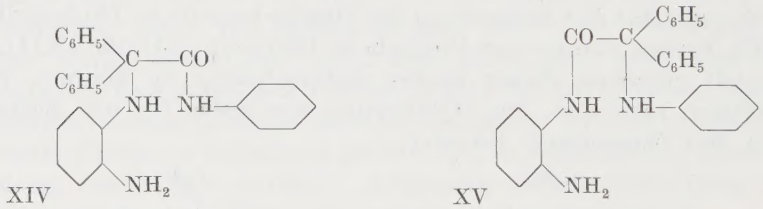
XII

[1]) Soc. 1941, 184.

Die Aufarbeitung ergab als Reduktionsprodukte Anilin und eine feste, farblose Substanz. Die Bildung von Anilin lässt sich erklären durch die Spaltung der noch vorhandenen Azogruppe des Anlagerungsproduktes. Für diese Spaltung sind zwei von den drei angewendeten Mol Wasserstoff notwendig. Um die Aufnahme eines dritten Mols Wasserstoff zu erklären, muss man eine Aufspaltung des durch die Anlagerung des Diphenylketens entstandenen Vierrings annehmen. Diese Aufspaltung kann theoretisch nach folgenden zwei Arten vor sich gehen:



Die Spaltung zwischen einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom (XIII) ist aber nicht anzunehmen. Es scheint deshalb die zweite Art (XIV) eingetreten zu sein. Da aber für das Anlagerungsprodukt oben die Formeln XI und XII in Betracht gezogen wurden, so kann durch die Aufspaltung des Vierrings neben Formel XIV auch eine Formel XV in Betracht kommen.



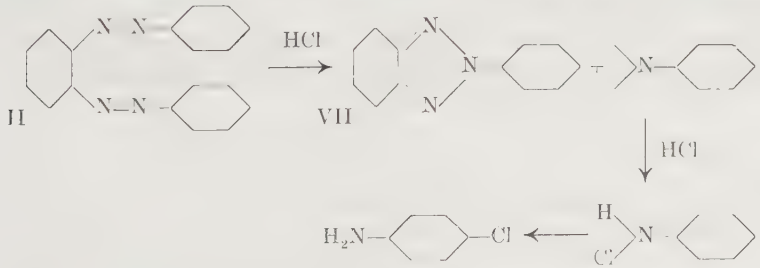
In der Tat konnte neben dem Anilin eine Substanz isoliert werden, der die Summenformel $C_{26}H_{23}ON_3$ zukommt. Sie ist sehr wärmeempfindlich, wird im Schmelzpunktsröhrchen schon einige Grade unterhalb der Sintertemperatur rot. Sie wird schon durch heissen Alkohol verändert. Auch hier tritt dunkelrote Farbe auf. Aus dem

Alkohol erhält man Diphenylessigsäureanilid (XVI). Dieses kann aber nur aus Verbindung (XIV) entstehen und nicht aus (XV). Allerdings konnte der Rest $NH_2—C_6H_4—N<$, der sich neben Diphenylessigsäureanilid bilden muss, in keiner Weise gefasst werden. Es bildeten sich nur Schmieren. Dass aber möglicherweise mindestens eine teilweise Dimerisierung zu o,o'-Diaminoazobenzol eintritt, zeigt die rote Farbe, die sofort bei der Erwärmung mit Alkohol auftritt.

Da die Verbindung (XIV) sich vom Anlagerungsprodukt mit der Formel (XII) ableitet, so muss diesem also endgültig die Struktur (XII) zugeschrieben werden.

Auch das Verhalten von o-Diazo-benzol gegen Säuren wurde untersucht. Dabei zeigt die Substanz verschiedene Reaktion gegen konz. Salzsäure und gegen konz. Schwefelsäure.

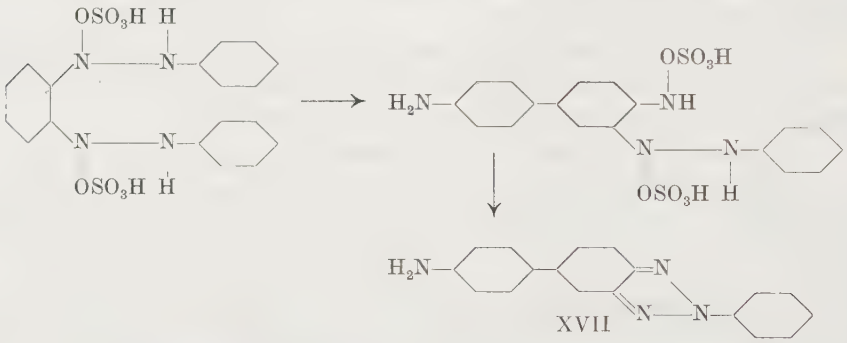
Mit Salzsäure wurde in der Wärme fast quantitativ 2-Phenylbenzo-triazol erhalten. Daneben konnte durch Acetylierung p-Chloracetanilid isoliert werden. Diese Reaktion steht in naher Beziehung zu der Ringverengerung der Osotetrazine durch verdünnte Säuren[1])[2]). Dort wird die Bildung des Triazolkörpers formuliert durch Abspaltung von Phenylstickstoff. In unserem Falle scheint sich auch Phenylstickstoff gebildet zu haben, der dann Salzsäure angelagert hat. Durch die Erwärmung hat eine Umlagerung stattgefunden, indem das Chloroatom in die p-Stellung des Benzolkernes gewandert ist.



Ganz anders scheint die Reaktion mit kalter konz. Schwefelsäure zu verlaufen. Das o-Disazo-benzol geht zuerst als solches mit tiefroter Farbe in Lösung. Bald aber findet eine tiefgreifende Veränderung statt. Die Farbe schlägt in einigen Stunden nach grün um,

[1]) B. **21**, 2751 (1888). [2]) B. **59**, 1742.

und es kann dann kein o-Disazo-benzol mehr zurückgewonnen werden. Es entstehen verschiedene Substanzen, von denen zwei isoliert wurden. Die Analysenwerte beider Substanzen lassen auf 4 Stickstoffatome und drei Benzolkerne in der Molekel schliessen. Das ist das gleiche Verhältnis wie beim Ausgangsmaterial. Doch muss bei diesen zwei Verbindungen ein Atom Stickstoff als primäre Aminogruppe vorhanden sein, denn es konnte von beiden ein Mono-anisalderivat dargestellt werden. Ebenfalls gaben beide Körper ein Monoacetylderivat. Die drei andern N-Atome sind möglicherweise in Form von Triazolringen vorhanden. Vielleicht könnte man sich diese Körper entstanden denken durch eine primäre Anlagerung der Schwefelsäure an die Azogruppen. Die dadurch entstehende Hydrazostruktur könnte dann in der Schwefelsäure eine Umlagerung erfahren. Formel XVII wäre z. B. mit den Analysen der „Base I" vom Smp. 141,5—143,5° und der „Base II" vom Smp. 224—225° vereinbar.



Die Aufklärung dürfte wegen der Vielseitigkeit der Reaktion nicht einfach sein und muss spätern Untersuchungen überlassen bleiben.

Hervorzuheben wäre noch die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit fast aller in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen.

Experimenteller Teil.

o-Amino-azobenzol[1]) (I).

Benzoyl-o-nitranilin.

14 g o-Nitranilin werden auf dem Wasserbad in 15 g Diäthylanilin[2]) gelöst und noch heiss portionsweise in etwa 10 Minuten mit 14 g Benzoylchlorid versetzt. Da die Temperatur wesentlich steigt, sorgt man durch gelegentliche Kühlung, dass sie unterhalb 120° bleibt. Nach beendetem Zusatz erwärmt man noch 20 Minuten auf dem Wasserbad und giesst dann in eine Mischung von 150 cm³ Wasser und 10 cm³ konz. Salzsäure. Der ausgefallene Krystallkuchen wird zur Entfernung von anhaftendem Diäthylanilin dreimal mit salzsäurehaltigem Wasser (insgesamt 300 cm³ Wasser und 20 cm³ konz. Salzsäure) verrieben, abgesaugt und schliesslich mit reinem Wasser gewaschen. Man krystallisiert die abgepressten Krystalle aus 300 cm³ siedendem Alkohol um und erhält 22,7 g (93 % der Theorie) goldgelbe Nadeln vom Smp. 90—92° (Lit. 94°).

Monobenzoyl-o-phenylendiamin (o-Amino-benzanilid).

20 g Benzoyl-o-nitranilin werden in eine genügend grosse Hydrierflasche[3]) gefüllt und vorsichtig (wegen Springens) 750 cm³ heisser Alkohol zugegeben[4]), worauf man viel Raney-Nickel (3—4 Teelöffel) zusetzt und hydriert. Wenn man warm anfängt, kommt die Hydrierung in drei bis vier Stunden zum Stillstand. Die Wasserstoffaufnahme lag praktisch zwischen 4850 und 5900 cm³ und betrug meist ca. 5250 cm³ (ber. 5500 cm³). Nach Abfiltrieren des Katalysators wird der Alkohol bis auf 80—100 cm³ abdestilliert, worauf beim Erkalten ein dicker Krystallbrei von Monobenzoyl-o-phenylendiamin ausfällt. Die Ausbeute beträgt 17 g oder 96 % der Theorie. Der Rohschmelzpunkt liegt bei 148—151° (Lit. 151—152°).

Benzoyl-o-amino-azobenzol.

10 g o-Amino-benzanilid werden in 35 cm³ Eisessig und 20 cm³ Alkohol[5]) unter gelindem Erwärmen (bis 40°) gelöst, was etwa 10 Minuten dauert. Nach Erkalten versetzt man mit 5 g Nitrosobenzol,

---

[1]) Vgl. *F. H. Witt*, B. **45**, 2380 (1912).

[2]) Dimethylanilin ist auch brauchbar.

[3]) Die gesamte Füllung einer Hydrierflasche soll weniger als die Hälfte des Rauminhalts, zweckmässig nur ein Drittel betragen.

[4]) Mit kaltem Alkohol kommt die Hydrierung nur langsam in Gang. Verwendet man weniger Alkohol, so geht sie langsam oder gar nicht.

[5]) Die Lösungsmittelmenge ist gegenüber den Angaben von *Witt* um 25% vermindert.

das bei halbstündigem Schütteln auf der Maschine in Lösung geht. Nach 24-stündigem Stehen wird der Krystallbrei abgesaugt und auf Ton gepresst. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Stehen nur noch wenige Krystalle. Die Ausbeute beträgt 50—54 % der Theorie. Der Rohschmelzpunkt liegt bei 118—120° (rein bei 122°).

o-Amino-azobenzol.

Die Verseifung des Benzoyl-o-amino-azobenzols zu o-Amino-azobenzol erfolgt durch dreistündiges Kochen mit der 10-fachen Menge 10-proz.[1]) alkoholischem Kaliumhydroxyd. Die Umkrystallisation wird am besten mit der 15-fachen Menge Petroläther ausgeführt.

o-Disazo-benzol (II).

5 g o-Amino-azobenzol werden in 22 cm³ Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach Erkalten gibt man 3,3 g festes Nitrosobenzol (10 % Überschuss) hinzu und bringt dieses durch Umschwenken in Lösung. Nach 48-stündigem Stehen werden die reichlich ausgeschiedenen Krystalle von o-Disazo-benzol abgesaugt. Sie sind bereits recht rein. Der Rohschmelzpunkt liegt bei 104—107°, die Ausbeute beträgt 6 g oder 83 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus der 12-fachen Menge heissen Eisessigs erhält man violett-rote längliche Blättchen vom Smp. 106—108°. Eine Probe des Präparats wurde in Alkohol oder Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert und erwies sich als einheitlich. Aus Äther krystallisiert die Verbindung in grossen rhombischen Platten, aus Dioxan in Prismen.

Die Löslichkeit in kalten Lösungsmitteln beträgt für 1 g etwa 10 cm³ Benzol, 30 cm³ Äther, 125 cm³ Eisessig, 200 cm³ Alkohol oder 10 cm³ Pyridin.

Die Analyse ergab folgende Werte:

4,528 mg Subst. gaben 12,512 mg CO_2 und 2,081 mg H_2O
2,040 mg Subst. gaben 0,352 cm³ N_2 (15°, 735 mm)

$C_{18}H_{14}N_4$	Ber.	C 75,52	H 4,89	N 19,58%
	Gef.	„ 75,36	„ 5,14	„ 19,78%

Reduktive Aufspaltung.

0,5 g o-Disazo-benzol wurden in 10 cm³ Alkohol suspendiert und mit Wasserstoff und 0,05 g Platinoxyd bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 5½ Stunden war eine helle Lösung entstanden und die Wasserstoffaufnahme kam nach Verbrauch von 178,5 cm³ (23°, 743 mm, Platinwert bereits abgezogen) zum Stillstand. Für 8 Wasser-

[1]) Gewichtsprozent. Gewöhnlich wurde konz. methylalkoholisches Kaliumhydroxyd mit der erforderlichen Menge Äthylalkohol verdünnt.

stoffatome berechnen sich 176,5 cm³. Zum Nachweis des o-Phenylendiamins wurde das Filtrat 10 Minuten mit 0,35 g Benzil gekocht. Nach zwei Tagen Stehenlassen krystallisierten 0,35 g Diphenyl-chinoxalin. Der Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren liegt bei 121—124°. Eine Mischprobe mit einem bei 124° schmelzenden Präparat schmolz bei 122—125°. Das Filtrat gab beim Verdunsten weitere 0,1 g Diphenylchinoxalin, von dem das Anilin (Geruch) durch verdünnte Salzsäure abgetrennt wurde. Die Lösung hinterliess 0,3 g Anilinhydrochlorid. Die Ausbeute an Anilin betrug also 66 %, an Diphenyl-chinoxalin 92 % der Theorie.

Anlagerungsprodukt von o-Disazo-benzol an Diphenylketen (XII).

Ein erster Versuch wurde folgendermassen angesetzt: In einem Reagenzglas wurde 1 g Diphenylketen in CO_2-Atmosphäre mit 1,4 g o-Disazo-benzol und 2 cm³ Petroläther versetzt. Dies entspricht 1,05 Mol Keten auf 1 Mol Disazo-benzol. Das zugeschmolzene Rohr blieb 5 Tage im diffusen Licht stehen (Laboratorium). Es bildeten sich zwei Schichten; die untere war unverändertes Disazo-benzol, die obere ergab beim Anreiben mit Methanol ein orangebraunes Pulver. Dieses wurde mit sehr verdünntem Ammoniak ausgezogen, um Diphenylessigsäure zu entfernen, doch waren nur Spuren vorhanden. Die orangebraune Substanz wog 1,1 g und ergab nach Umlösen aus viel Äthylalkohol 0,4 g oder 17 % der Theorie an Additionsprodukt. Die Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 159—163°. Nach einmaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 162—163°. Die Substanz ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten sozusagen quantitativ wieder aus in kleinen roten Prismen. Aus Eisessig kann man bei langsamem Abkühlen grosse rhombische Prismen erhalten. Die Analyse ergab folgende Werte:

4,551 mg Subst. gaben 13,362 mg CO_2 und 2,087 mg H_2O
3,844 mg Subst. gaben 0,398 cm³ N_2 (24°, 742 mm)

$C_{32}H_{24}ON_4$	Ber. C 79,97	H 5,03	N 11,66%
	Gef. „ 80,07	„ 5,13	„ 11,62%

Bei einem zweiten Versuch wurde Diphenylketen im Überschuss angewendet, und zwar 2,1 Mol auf 1 Mol Disazo-benzol. Es wurden 1,6 g Diphenylketen, 1,1 g Disazo-benzol und 6 cm³ Petroläther in einem Quarzglas unter Kohlendioxyd vermischt. Während 5 Tagen wurde der Inhalt an einer Quecksilberlampe mit Unterbrüchen bestrahlt, im gesamten 37 Stunden. Ein Teil der neuen Substanz liess sich direkt in Krystallform isolieren. Der Rest wurde mit Methanol verrieben. Die Ausbeute war 0,37 g oder 20 % der Theorie, Rohsmp. 159—163°. Der Überschuss an Diphenylketen war also zwecklos.

Bei den ersten beiden Versuchen war infolge der relativ schlechten Löslichkeit in Petroläther keine homogene Lösung vorhanden, sondern nur eine Mischung der Komponenten. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, wurde bei einem dritten Versuch als indifferentes Lösungsmittel absolutes Benzol verwendet. Dieses löst beide Komponenten homogen. 1,5 g Diphenylketen und 2,2 g o-Disazo-benzol wurden in 20 cm^3 absolutem Benzol gelöst und unter Kohlendioxyd eingeschmolzen. Das Molverhältnis war also wieder 1 : 1. Das Rohr wurde ohne Belichtung zwei Monate stehen gelassen. Nach Verdunsten des Benzols blieb eine rote zähe Masse zurück, die beim Anreiben mit Methanol sofort krystallin wurde. Die Rohausbeute betrug 3,6 g oder 97 % der Theorie. Nach Umlösen aus 120 cm^3 kochendem Alkohol erhielt man 2,5 g oder 68 % der Theorie vom Smp. 161—163°. Die Mutterlauge ergab weitere 0,15 g, wodurch die Ausbeute auf 72 % steigt.

Ein vierter Versuch wurde gleich wie Versuch 3, jedoch im Quarzreagensglas unter zeitweisem Belichten mit der Quecksilberlampe (26 Stunden), ausgeführt. Die analoge Aufarbeitung (nach zwei Monaten) ergab 68 % Rohausbeute, einmal umkrystallisiert 36 % vom Smp. 159—161°.

Ein fünfter Versuch wurde wieder wie Versuch 3 ausgeführt, doch wurde schon nach ca. drei Wochen aufgearbeitet. Die Reinausbeute war dabei etwa 50 %. Angewendet wurden 1,9 g Diphenylketen und 2,8 g o-Disazo-benzol.

Reduktion des Anlagerungsproduktes mit Raney-Nickel und Wasserstoff.

1 g des Additionsproduktes (XII) wurde in 12 cm^3 Dioxan gelöst. Dann wurde ein gehäufter Teelöffel Raney-Nickel hinzugegeben und bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 5 ½ Stunden waren 177 cm^3 Wasserstoff aufgenommen und die Hydrierung war beendet (18°, 746 mm). Berechnet waren für eine Aufnahme von drei Mol Wasserstoff 155 cm^3. Es ist also ein Überschuss von 22 cm^3 aufgenommen worden, der dem Raney-Nickel zugeschrieben werden kann.

Nach beendigter Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert. Mit wenig Dioxan wird nachgespült. Die Lösung war noch gelb gefärbt. Zu der Dioxanlösung wurde dann vorsichtig Eiswasser zugespritzt, bis eine Trübung auftrat. Nach einiger Zeit schied sich ein krystalliner Niederschlag ab. Es waren lange, dünne, gelb gefärbte Nadeln. Durch weitere Zugabe von Wasser, im ganzen etwa 30 cm^3, wurde die Abscheidung vervollständigt. Der Niederschlag wurde abfiltriert; er ist gelb. Mit wenig dioxanhaltigem Wasser wurde nach-

gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator beträgt das Gewicht 0,7 g.

Die 0,7 g wurden in 9 cm³ Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst, und dann die Substanz durch Zugabe von 20 cm³ Petroläther wieder ausgefällt. Es war nun ein graues Pulver. Eine Probe wurde vorsichtig aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Es sind schmale farblose Blättchen. Bei 120° fängt die Substanz an sich rot zu färben, bei 123—126° ist sie dunkelrot und sintert, schmilzt aber erst bei 160—165° vollständig. Eine Analyse ergab folgende Werte:

4,361 mg Subst. gaben 12,689 mg CO_2 und 2,316 mg H_2O
4,163 mg Subst. gaben 0,371 cm³ N_2 (16,5°, 750 mm)
$C_{26}H_{23}ON_3$ Ber. C 79,39 H 5,85 N 10,69%
Gef. „ 79,43 „ 5,95 „ 10,37%

Die Substanz scheint sehr temperaturempfindlich zu sein. Schon in siedenem Alkohol wird sie rasch dunkelrot.

Die dioxanhaltige Mutterlauge wurde salzsauer eingedampft. Der Rückstand wurde mit 10-proz. Natronlauge behandelt und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Essigsäureanhydrid versetzt und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt. Nach kurzem Reiben schieden sich weisse Krystalle ab. Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 110—113°. Eine Mischprobe mit Acetanilid ergab keine Depression.

Zur Aufklärung der durch Hydrierung erhaltenen Substanz wurden ca. 1,6 g mit 10 cm³ Methanol versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Ein Teil ging in Lösung, und diese färbte sich sofort dunkelrot. Nach einer Viertelstunde wurde erkalten gelassen, der Krystallbrei abfiltriert. Es waren ca. 0,9 g bräunliche Krystalle. Nach zweimaligem Umkrystallisieren und Kochen mit Tierkohle wurden aus Methanol weisse Nadeln, aus Eisessig farblose Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 175—177,5°. Eine Stickstoffanalyse ergab folgendes:

6,681 mg Subst. gaben 0,283 cm³ N_2 (17°, 750 mm)
$C_{20}H_{17}ON$ Ber. N 4,88%
Gef. „ 4,92%

Eine Mischprobe mit Diphenylessigsäureanilid, dargestellt aus Diphenylketen und Anilin (Smp. 176—177,5°), ergab keine Depression (176,5—178°).

Der Methylalkohol der Mutterlauge wurde verdunsten gelassen, der Rückstand mit Essigsäureanhydrid versetzt und gekocht. Ausser wenig Diphenylessigsäureanilid wurde nur Schmiere erhalten, aus der nichts anderes isoliert werden konnte.

Verhalten von o-Disazo-benzol gegen konzentrierte Salzsäure.

1 g o-Disazo-benzol wurde in 20 cm^3 konz. Salzsäure eingestreut. Durch Erwärmen auf 40—50° wurde zuerst alles in Lösung gebracht. Die Lösung war gelbbraun. Schon nach etwa 2—3 Minuten begann bei der angegebenen Temperatur eine Abscheidung eines silbrigglänzenden Niederschlages. Es handelt sich hier wahrscheinlich um ein Additionsprodukt von HCl an Disazo-benzol, da beim Verdünnen einer Probe mit Wasser wieder die roten Krystalle von Disazo-benzol auftraten. Die Lösung wurde dann eine Stunde zum Sieden erhitzt. Dabei ging der anfangs ausgefallene Niederschlag fast ganz wieder in Lösung. Die dunkler gewordene Flüssigkeit wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser versetzt. Dabei fiel ein Niederschlag aus, der braunschwarz gefärbt ist. Es sind 0,6—0,7 g. Es wurde alles in Äthylalkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht, filtriert und erkalten gelassen. Es krystallisierten 0,4 g farblose spiessige Krystalle vom Smp. 105—107°. Ein Misch-Schmelzpunkt mit Phenylbenztriazol liegt bei 105—108°.

Die Mutterlauge wurde mit Natronlauge neutralisiert; dabei trat Anilingeruch auf. Es wurde von einem sehr feinen, unwägbaren Niederschlag abfiltriert und dann das Filtrat ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Essigsäureanhydrid versetzt und auf dem Wasserbad der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt. Es schied sich eine weisse kristalline Masse ab, 0,4—0,5 g. Nach Umkrystallisieren aus Methanol wurden farblose Nadeln, ca. 0,3 g, vom Smp. 173—175° erhalten. Die Substanz war chlorhaltig. Eine Stickstoffanalyse ergab folgendes:

3,745 mg Subst. gaben 0,281 cm^3 N_2 (17°, 737 mm)
C_8H_8ONCl Ber. N 8,28%
Gef. „ 8,56%

Eine Mischprobe mit einem Präparat von p-Chloracetanilid, Smp. 174—176°, zeigte keine Depression (173—176°).

o-Hydrazo--azobenzol (IV).

0,7 g o-Disazo-benzol wurden in 15 cm^3 Äthylalkohol auf dem Wasserbad gelöst. Dann wurde die Lösung mit 2 cm^3 konz. wässrigem Ammoniak versetzt und in etwa 5 Minuten 4 g Zinkstaub unter Umschwenken eingestreut, wobei die Farbe etwas dunkler wurde. Man erwärmte dann noch weitere 10 Minuten zum Sieden und gab während dieser Zeit tropfenweise noch weitere 2 cm^3 konz. Ammoniak hinzu. Dann wurde sofort heiss filtriert und erkalten gelassen. Nach ca. einer halben Stunde konnten 0,4 g orangerote Nadeln vom Smp.

93—96° abgesaugt werden. Bei teilweisem Verdunsten des Alkohols konnten noch weitere 0,05 g erhalten werden. Bei völligem Eindunsten blieb ein unbrauchbarer, etwas verschmierter Rückstand von 0,1 g, der nach Anilin roch und noch etwas unverändertes o-Disazo-benzol enthielt. Der Hydrazo-azokörper wurde aus der 23fachen Menge Äthylalkohol umkrystallisiert und ergab orangerote Nadeln vom Smp. 98,5—100°. Eine Mischprobe mit o-Disazo-benzol (Smp. 106 bis 108°) zeigte eine starke Schmelzpunktserniedrigung. Misch-Smp. 75—85°. Die Analyse ergab folgende Werte:

4,600 mg Subst. gaben 12,655 mg CO_2 und 2,442 mg H_2O
2,101; 1,898 mg Subst. gaben 0,365; 0,324 cm³ N_2 (25°, 740 mm; 17,5°, 740 mm)

$C_{18}H_{16}N_4$ Ber. C 75.00 H 5,56 N 19,44%
Gef. „ 75,03 „ 5,93 „ 19,38; 19,59%

Die durchschnittliche Ausbeute an o-Hydrazo-azobenzol war ca. 60%. Ca. 15% der angewendeten Substanz waren noch nicht reduziert. Aus dem Zn-Staub konnten durch Auskochen mit Dioxan und Oxydation mit Pyridin an der Luft noch weiter 15% der angewendeten Substanz etwas schmierig erhalten werden. Zum Teil war es auch o-Disazo-benzol.

1 g o-Hydrazo-azobenzol ist in der Kälte in ca. 5 cm³ Benzol, 10 cm³ Äther oder 125 cm³ Alkohol löslich.

Reduktive Spaltung.

0,2 g o-Hydrazo-azobenzol wurden in 6 cm³ Alkohol suspendiert und mit 0,02 g Platinoxyd in 3½ Stunden bei Zimmertemperatur hydriert. Die Aufnahme an Wasserstoff betrug nach Abzug des Platinwertes 57,5 cm³ (23,5°, 743 mm); berechnet für eine Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen sind 35,5 cm³. Das Filtrat gab nach Kochen mit 0,15 g Benzil 0,17 g Diphenyl-chinoxalin (ber. 0,2 g) und durch Ausziehen des Restes mit verdünnter Salzsäure 0,1 g Anilin-hydrochlorid.

Dehydrierung an der Luft.

Das krystallisierte o-Hydrazo-azobenzol ist gegen Luft beständig. In Gegenwart von Pyridin wird es an der Luft langsam dehydriert. 0,1 g wurden in 4 cm³ Pyridin bis zur Verdunstung offen stehen gelassen. Es verblieben violettrote Blättchen von o-Disazo-benzol, die ein wenig Harz enthielten. Sie zeigten aus Eisessig umkrystallisiert den Smp. 100—106° (rein 106—108°).

Einwirkung von Eisessig.

2 g o-Hydrazo-azobenzol wurden mit 8 cm³ Eisessig 1½ Stunden im Stickstoffstrom unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten krystalli-

sierten 0,5 g reines o-Disazo-benzol. Das Filtrat wurde sehr vorsichtig mit 4 cm^3 Wasser ausgespritzt, und die abgesaugte, nicht einheitliche Krystallmasse (0,55 g) umkrystallisiert. Da sie noch etwas o-Disazobenzol enthielt, das schwer abtrennbar war, wurde sie zweckmässig in Petroläther gelöst und dieser im Reagenzglas langsam verdunsten gelassen. Dabei bildeten sich grosse Krystalle, die mechanisch getrennt wurden.Sie bestanden aus Platten von o-Disazo-benzol und hellbraunen zugespitzten Platten. Diese gingen beim Umkrystallisieren aus Methanol in sehr lange, farblose Nadeln über. Sie wurden durch Mischprobe als 2-Phenyl-benzo-triazol identifiziert. Das Ausspritzen der triazolhaltigen Lösung wurde weiter fortgesetzt; es fielen aber nur noch reichlich schwarze Schmieren aus.

Acetylderivat.

In eine Mischung von 1 cm^3 Essigsäurcanhydrid und 6 cm^3 Äther wurde 1 g o-Hydrazo-azobenzol eingetragen. Es löste sich bei gelindem Erwärmen mit dunkelroter Farbe. Nach Verdunsten des Äthers wurde zwei Tage stehen gelassen und dann mit Wasser versetzt. Es schied sich alsbald ein orangegelbes Pulver vom Smp. 98—105° ab. Es waren 1,1 g. Das abgesaugte Produkt wurde in 10 cm^3 kochendem Alkohol gelöst. Über Nacht krystallisierten 0,85 g dicke organerote Kryställchen, während die Mutterlauge beim Verdunsten noch weitere 0,25 g ergab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 102—103,5°. Die Analyse ergab folgendes:

4,232 mg Subst. gaben 11,245 mg CO_2 und 2,134 mg H_2O
2,606 mg Subst. gaben 0,386 cm^3 N_2 (16°, 745 mm)
$C_{20}H_{18}ON_4$ Ber. C 72,69 H 5,49 N 16,97%
Gef. „ 72,47 „ 5,64 „ 17,15%

Thermische Spaltung des Acetylderivats.

0,35 g Substanz wurden in einem kleinen Reagenzglas im Luftbad 5 Minuten auf 180—200° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Substanz restlos zu einer fast farblosen, strahligen Krystallmasse. Diese wurde in heissem Methanol gelöst und gab lange farblose Nadeln, die beim nochmaligen Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 106,5—107,5° hatten. Eine Analyse ergab für Stickstoff:

1,859 mg Subst. gaben 0,357 cm^3 N_2 (18°, 733 mm)
$C_{12}H_9N_3$ Ber. N 21,54 Gef. N 21,73%

Die Mischprobe mit einem Präparat von 2-Phenyl-benzo-triazol, das durch Oxydation von o-Amino-azobenzol mit Chromtrioxyd in 50-proz. Essigsäure dargestellt war, ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Mutterlauge hinterliess einen Rückstand, der beim Um-

krystallisieren aus heissem Wasser die charakteristischen, farblosen Blättchen des Acetanilids gab. Sie wurden durch Mischprobe identifiziert.

Reaktion zwischen o-Hydrazo-azobenzol und Acetylendicarbonsäuredimethylester (VIII und IX).

2,1 g o-Hydrazo-azobenzol wurden auf dem Wasserbad in 25 cm³ Methylalkohol gelöst und heiss mit 2 cm³ Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt (ca. 2 Mol). Dann wurde dreiviertel Stunden zum Sieden erhitzt, und die Lösung darauf in eine Schale gegossen. Während des Erkaltens fiel eine dicke Kristallmasse aus. Es waren gelbe Nadeln. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt. Gewicht: 2,4 g. Aus der Mutterlauge wurden durch Verdunsten noch weitere 0,15 g erhalten. Die Rohausbeute betrug also im gesamten 2,55 g. Dies sind 82 % der Theorie. Der Schmelzpunkt war schon ziemlich scharf: 152—154°. Einmal aus Äthylalkohol umkrystallisiert, liegt er bei 153—154°. Es sind kleine, gelbe, verfilzte Nädelchen. Die Analysenwerte waren folgende:

4,829 mg Subst. gaben 11,835 mg CO_2 und 2,244 mg H_2O
2,055 mg Subst. gaben 0,236 cm³ N_2 (17°, 745 mm)

$C_{24}H_{22}O_4N_4$	Ber.	C 66,95	H 5,15	N 13,02%
	Gef.	„ 66,84	„ 5,20	„ 13,25%

1 g des Anlagerungsproduktes wurde in 10 cm³ Xylol 1¾ Stunden zum Sieden erhitzt (ca. 140°) Dann liess man das Xylol verdunsten. Aus der schmierigen Masse konnten mit Methanol ca. 0,2 g einer krystallinen Substanz angerieben werden. Aus Methanol umkrystallisiert, zeigte sie den Smp. 104—106° und erwies sich als identisch mit 2-Phenyl-benz-triazol. Die Mischprobe hatte einen Schmelzpunkt von 104—107°.

o-Dishydrazo-benzol (X).

1 g o-Disazo-benzol wurde in 15 cm³ kaltem Pyridin gelöst. Dann wurden 6 cm³ konz. wässriges Ammoniak zugegeben und auf einmal überschüssiger Zinkstaub (5 g) eingestreut. Beim Umschwenken färbte sich die Lösung etwas dunkler, erwärmte sich von selbst bis auf etwa 32° und wurde schliesslich nahezu farblos bzw. schwach gelblich. In Stickstoffatmosphäre wurde durch ein Faltenfilter direkt in 100 cm³ kaltes Wasser filtriert und mit wenig Pyridin nachgespült. Im Wasser bildete sich sofort eine starke Trübung, der rasch die Bildung eines Niederschlages folgte. Dieser war zuerst rein weiss, färbte sich aber bald gelblich und setzte sich flockig am Boden ab. Er wurde unter Stickstoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schliesslich mit

3 cm³ kaltem Alkohol. Darauf wurde rasch auf Ton abgepresst. Die Ausbeute betrug 0,9 g.

Das Rohprodukt wurde in 24 cm³ heisses absolutes Benzol eingetragen und unter Stickstoff bis zur Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Zusatz von Natriumsulfat wurden Spuren von Feuchtigkeit gebunden, die vorher durch die rasche Behandlung nicht entfernt werden konnten. Nach etwa fünf Minuten wurde — immer unter Stickstoff — durch ein Faltenfilter filtriert. Da beim Erkalten nur wenig krystallisierte, gab man 15 cm³ absoluten Petroläther hinzu, worauf Kryställchen ausfielen, die unter dem Mikroskop als Büschel farbloser länglicher Blättchen erscheinen. Sie können auch aus Dioxan oder Aceton mit Wasser gefällt werden. Nach dem Absaugen wurden sie mit Petroläther und eisgekühltem absoluten Äther gewaschen[1]). Die Krystalle blieben unter Stickstoff kurze Zeit rein weiss. Das Analysenpräparat wurde eine halbe Stunde in ein Hochvakuum gebracht und anschliessend analysiert:

3,815 mg Subst. gaben 10,408 mg CO_2 und 2,168 mg H_2O
2,043 mg Subst. gaben 0,361 cm³ N_2 (27°, 736 mm)

$C_{18}H_{18}N_4$	Ber.	C 74,44	H 6,25	N 19,31%
	Gef.	„ 74,41	„ 6,36	„ 19,47%

Die Substanz wird auch im Hochvakuum durch Disproportionierung schon nach einer Stunde gelblich und zeigt alsbald rote Punkte. Ein Präparat, das über festem Kaliumhydroxyd in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt war, wurde in einigen Stunden nur gelblich, blieb aber fest. Andere Präparate wurden unter Stickstoff allmählich rot und zähflüssig und rochen nach Anilin. Viel rascher trat diese Veränderung unter Kohlendioxyd ein. Der Schmelzpunkt hängt natürlich von der Einheitlichkeit und Trockenheit ab. Die besten Schmelzpunktserscheinungen, die bei einem Analysenpräparat erhalten wurden, waren: Beginn der Rotfärbung bei 122°, bei 128° Sintern und bei 132° völlig geschmolzen. Die meisten Präparate waren schon bei 120° geschmolzen.

Dehydrierung an der Luft.

Eine Lösung von 0,45 g frisch bereitetem o-Dishydrazo-benzol in 4 cm³ Pyridin wurde an der Luft sofort orange und dann rot. Nach freiwilligem Verdunsten des Pyridins hinterblieb ein dunkles Harz. Aus diesem konnte durch Umkrystallisieren aus 4 cm³ Eisessig 0,35 g o-Disazo-benzol in violettroten Blättchen isoliert werden. Der Schmelzpunkt war etwas unscharf (103—108°). Die Mischprobe ergab aber Identität.

[1] Da die Substanz in Äther löslich ist, nimmt man für präparative Zwecke wenig Äther; das Analysenpräparat wurde mit mehr Äther gewaschen.

Disproportionierung.

a) Unter Kohlendioxyd. 5 g o-Disazo-benzol wurden nach der beschriebenen Methode reduziert und das Produkt (4,5 g) unter Kohlendioxyd aufbewahrt. Am nächsten Tag war das Präparat rot, teilweise zerflossen, und roch nach Anilin. Nach vier Tagen wurde das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. Diese Operation konnte natürlich die Disproportionierung ebenfalls begünstigen, doch war sie unseres Erachtens schon vorher, d. h. in der Kälte beendet. Da das Anilin rötlich überging, scheinen Spuren von o-Amino-azobenzol flüchtig zu sein. Das Destillat wurde salzsauer eingedampft und das Anilin in Form von 1,88 g Acetanilid (90 % der Theorie) isoliert. Der nicht flüchtige Teil der Substanz erstarrte nach längerem Stehen und wurde abgesaugt. Es waren 3 g oder 98 % der Thoerie an o-Amino-azobenzol vom Roh-Smp. 54—58°. Die Mischprobe mit reinem o-Amino-azobenzol (59°) zeigte keine Erniedrigung. Eine Mischprobe mit o-Disazo-benzol oder o-Hydrazo-azobenzol ergab Schmelzpunktserniedrigungen von etwa 10°.

b) Mit Essigsäureanhydrid. 1,8 g frisch dargestelltes o-Dishydrazo-benzol wurden in 20 cm³ Essigsäureanhydrid, die auf 70° erwärmt waren, eingetragen. Sofort entstand eine rote Lösung, die nach halbstündigem Kochen erkalten gelassen wurde. Durch Wasserzusatz wurde reichlich Acetamino-azobenzol gefällt (ca. 90 % der Theorie), das nach Absaugen und Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Smp. 122,5—123,5° zeigte, und mit einem bekannten Präparat keine Depression des Schmelzpunktes ergab. Auf die Isolierung der daneben entstandenen Menge Acetanilid wurde verzichtet.

o-Disazo-benzol und konz. Schwefelsäure.

Wird o-Disazo-benzol in kalte konz. Schwefelsäure eingetragen, so geht es zuerst mit dunkelroter Farbe in Lösung. Bei einem Versuch, bei welchem die Schwefelsäurelösung nach einer halben Stunde auf Eis gegossen wurde, konnten 50 % an o-Disazo-benzol zurückgewonnen werden. Lässt man längere Zeit in der Schwefelsäure stehen, so findet eine vollkommene Veränderung statt.

4 g o-Disazo-benzol wurden nach und nach in 60 cm³ auf −10° abgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Die zum Teil zusammengeballte Substanz wurde zerrieben. Nach dem Eintragen, das etwa eine halbe Stunde dauert, lässt man die Temperatur von selbst auf +15° steigen. Die anfangs rote Farbe wird dabei langsam schmutzig und schlägt schliesslich nach grün um. Nach ca. 3stündigem Stehen wurde die Lösung auf Eis gegossen. Es fällt dabei ein grau-blauer Niederschlag aus. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt, mit Wasser

gewaschen, und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es sind 4 g. Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt. o-Disazo-benzol konnte nicht zurückgewonnen werden.

Die 4 g wurden zuerst mit 100, und dann noch zweimal mit 50 cm^3 Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Lösungen[1]) scheiden beim Erkalten einen geringen Niederschlag aus, der nicht krystallin erscheint. Nach Abfiltrieren werden die Lösungen mit viel Wasser versetzt, wobei bei den ersten beiden ein Niederschlag auftritt, bei der dritten nur noch eine Trübung. Die beiden Niederschläge wurden abfiltriert und vereinigt. Es waren ca. 0,8 g. Durch dreimaliges Ausziehen mit Ligroin (insgesamt ca. 35 cm^3) wurden 0,3 g einer gelben krystallisierten Substanz erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 141 bis 144°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden grünlichgelbe Nadeln vom Smp. 141,5—143,5° erhalten. Die Substanz wird hier mit „Base I" bezeichnet. Die Analyse ergab folgende Werte:

3,290 mg Subst. gaben 9,565 mg CO_2 und 1,560 mg H_2O
2,630 mg Subst. gaben 0,453 cm^3 N_2 (17°, 740 mm)

$C_{18}H_{14}N_4$	Ber.	C 75,52	H 4,89	N 19,58%
$C_{18}H_{16}N_4$	Ber.	„ 75,00	„ 5,56	„ 19,44%
	Gef.	„ 75,19	„ 5,31	„ 19,74%

Die Substanz bildet ein Acetylderivat und ein Anisalderivat. Es handelt sich also um eine primäre Base.

Acetylderivat von „Base I".

0,05 g werden mit 2 cm^3 Essigsäureanhydrid versetzt und auf dem Wasserbad eine Viertelstunde auf 80° erwärmt. Dann wird heiss mit Wasser bis zu einer auftretenden Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit beginnen sich Krystalle abzuscheiden. Es wird alles mit Wasser ausgespritzt und dann abfiltriert. Es sind ca. 0,05 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man graue, silbrig glänzende Nadeln vom Smp. 172,5—173°. Analyse:

3,406 mg Subst. gaben 0,504 cm^3 N_2 (15,5°, 747 mm)

$C_{20}H_{16}ON_4$	Ber.	N 17,07%	Gef. 17,21%
$C_{20}H_{18}ON_4$	Ber.	„ 16,97%	

Dieser Analysenwert spricht für Eintritt einer Acetylgruppe.

Anisalderivat von „Base I".

0,2 g der Substanz Smp. 143° werden in 6—8 cm^3 Alkohol auf dem Wasserbad heiss gelöst. Zur siedenden Lösung werden 0,1—0,2 cm^3 Anisaldehyd gegeben und noch 10 Minuten zum Sieden erhitzt.

[1]) Behandlung des Ungelösten S. 23.

Dann wird erkalten gelassen, und nach längerem Stehen krystallisieren weisse Nadeln vom Smp. 106—108°. Es sind ca. 0,15 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 105—106,5°. Es sind farblose verfilzte lange Nadeln. Mit dem Ausgangsmaterial erhält man eine Depression von ca. 10° (94—106°). Analyse:

3,328 mg Subst. gaben 0,413 cm³ N_2 (18,5°, 737 mm)

$C_{26}H_{20}ON_4$	Ber. N 13,89%	Gef. N 14,09%
$C_{26}H_{22}ON_4$	Ber. „ 13,82%	

Dieser Wert spricht für den Eintritt einer Anisalgruppe.

Der Rückstand[1]) der Originalsubstanz, der beim Kochen mit Alkohol ungelöst geblieben war, ist nur in Pyridin löslich. Es wird alles in ca. 50 cm³ Pyridin am Rückfluss gelöst, abfiltriert und erkalten gelassen. Es krystallisieren ca. 1,5 g in schwach rosa gefärbten Nadeln. Die Substanz schmilzt nicht, sie färbt sich bei 300° dunkel und verkohlt bei noch höherer Temperatur. Sie ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol. Sie löst sich nicht in Salzsäure und Natronlauge. Beim Erwärmen mit NaOH wird die Substanz gelb. Mit Natriumnitroprussiat erhält man positive Schwefelprobe. Die Analysen dieses mit „Substanz A“ bezeichneten Körpers ergaben:

4,074 mg Subst. gaben 9,653 mg CO_2 und 1,750 mg H_2O
4,364 mg Subst. gaben 10,207 mg CO_2 und 1,858 mg H_2O
2,530 mg Subst. gaben 0,373 cm³ N_2 (17°, 742 mm)

$C_{18}H_{16}ON_4S$	Ber. C 64,25	H 4,79	N 16,66%
	Gef. „ 64,62	„ 4,81	„ 16,94%
	„ 64,35	„ 4,81%	

0,15 g der Substanz A wurden mit 15 cm³ 10-proz. NaOH 20 Minuten auf ca. 80° erwärmt. Es ging nichts in Lösung, doch schlug die Farbe der Substanz nach gelb um. Es wurde abfiltriert und in ca. 30 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst. Nach dem Erkalten krystallisierten 0,3 g glitzernde gelbe Blättchen. Sie schmelzen bei 223—225°. Aus der Mutterlauge konnten noch 0,05 g vom Smp. 218 bis 224° gewonnen werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren liegt der Schmelzpunkt bei 224—225°. Die Substanz wird mit „Base II“ bezeichnet. Die Analyse ergab folgende Werte:

3,854 mg Subst. gaben 10,736 mg CO_2 und 1,770 mg H_2O
1,810 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N_2 (15°, 752 mm)

$C_{18}H_{14}N_4$	Ber. C 75,52	H 4,89	N 19,58%
	Gef. „ 75,97	„ 5,14	„ 19,83%

0,1 g der Substanz lösen sich in ca. 20 cm³ siedendem Alkohol. Sie zeigt in Äther grünblaue, in Essigester grüne, in Benzol violette Fluoreszenz. Sie bildet ein Acetylderivat und ein Anisalderivat.

[1]) Vgl. S. 22.

Acetylderivat von „Base II".

0,05 g vom Smp. 225° wurden in ca. 10 cm³ Essigsäureanhydrid unter Kochen gelöst. Es entsteht eine farblose, blauviolett fluoreszierende Lösung. Beim Erkalten beginnt eine Krystallisation. Es sind farblose Prismen, die, wenn sie noch vom Lösungsmittel umgeben sind, eine prachtvolle blaue Fluoreszenz zeigen. Es sind ungefähr 0,4 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 283—285°. Die Substanz ist in Alkohol sehr schwer löslich. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid liegt der Schmelzpunkt bei 283—284,5°. Analyse:

4,097 mg Subst. gaben 10,997 mg CO_2 und 1,826 mg H_2O
2,591 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N_2 (16°, 745 mm)
$C_{20}H_{16}ON_4$ Ber. C 73,11 H 4,91 N 17,11%
Gef. „ 73,20 „ 4,99 „ 17,07%

Die Werte sprechen also für Eintritt einer Acetylgruppe.

Anisalderivat von „Base II".

Ungefähr 0,09 g der Substanz Smp. 225° werden in 20 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst. Dann werden in die siedende Lösung 0,3 cm³ Anisaldehyd eingetropft. Nach ungefähr zwei Minuten beginnt schon beim Kochen eine Krystallisation. Nach einer halben Stunde wird vom Wasserbad entfernt und erkalten gelassen. Es krystallisieren ca. 0,14 g hellgelbe Blättchen. Sie sind sehr schwer löslich in Alkohol. Durch Umkrystallisieren aus 10—12 cm³ siedendem Xylol erhält man schwach gelb gefärbte, glänzende Schuppen. Sie sintern bei 227°, schmelzen aber erst bei 240—243° zu einer trüben Flüssigkeit. Auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Dioxan ändern sich die Schmelzpunktserscheinungen nicht. Die Analyse ergibt:

4,521 mg Subst. gaben 12,837 mg CO_2 und 2,114 mg H_2O
3,022 mg Subst. gaben 0,377 cm³ N_2 (18,5°, 738 mm)
$C_{26}H_{20}ON_4$ Ber. C 77,17 H 4,98 N 13,89%
Gef. „ 77,44 „ 5,23 „ 14,19%

Die Pyridinmutterlauge[1]) wurde mit der 4—5fachen Menge Wasser versetzt. Dabei fiel ein Niederschlag aus, der gelbbraun gefärbt war. Es waren ungefähr 0,5 g. Auf dem Wasserbad wurde in Methylalkohol gelöst, dann mit Tierkohle gekocht, abfiltriert und erkalten gelassen. Da sehr wenig auskrystallisierte, wurde mit Wasser ausgespritzt. Die Substanz war nun gelb, aber sehr uneinheitlich. Es scheinen mindestens 2 Körper zu sein. Da sie nun aber in Alkohol relativ leicht löslich waren, werden sie ursprünglich als Sulfate vorhanden gewesen sein, die durch die Behandlung mit Pyridin gespalten worden sind. Wahrscheinlich handelt es sich also auch bei diesen Substanzen um Basen.

[1]) Vgl. S. 23.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluss an frühere Untersuchungen wurde o-Disazo-benzol dargestellt.

2. Bei der Anlagerung an Diphenylketen reagierte nur eine Azogruppe.

3. Die partielle Hydrierung von o-Disazo-benzol (Anlagerung von 1 Mol Wasserstoff) ergab einen beständigen Azo-Hydrazo-Körper.

4. Durch Anlagerung von 2 Mol Wasserstoff an o-Disazo-benzol konnte ein sehr unbeständiger Dishydrazo-Körper dargestellt werden.

Liste der neu dargestellten Substanzen.

1. o-Disazo-benzol.
2. Anlagerungsprodukt von o-Disazo-benzol an Diphenylketen.
3. Reduktion von 2) zu der Verbindung $C_{26}H_{23}ON_3$.
4. o-Hydrazo-azobenzol.
5. Acetyl-o-hydrazo-azobenzol.
6. Anlagerungsprodukt von 4) an Acetylendicarbonsäuredimethylester.
7. o-Dishydrazo-benzol.
8. „Base I“ $C_{18}H_{14}N_4$ oder $C_{18}H_{16}N_4$.
9. Acetylderivat von „Base I“.
10. Anisalderivat von „Base I“.
11. „Substanz A“ $C_{18}H_{16}ON_4S$.
12. „Base II“ $C_{18}H_{14}N_4$.
13. Acetylderivat von „Base II“.
14. Anisalderivat von „Base II“.

Curriculum vitae.

Ich, Franz Jürg Rohner, aus Basel, wurde am 8. November 1917 in Pratteln geboren, als Sohn des Dr. phil. Franz Rohner (†) und seiner Gattin Lucia Margaritha geb. Frey (†).

Drei Jahre lang besuchte ich die Primarschule in Olten. Das vierte Schuljahr absolvierte ich in der Freien Evang. Schule in Basel. Im Frühjahr 1928 trat ich in das Humanistische Gymnasium ein, um nach drei Jahren in das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium überzutreten. Dort bestand ich im Frühjahr 1936 die Maturitätsprüfung.

Anschliessend begann ich mein Chemiestudium an der Universität Basel. Zuerst arbeitete ich in der anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, bei welchem ich im Frühling 1939 das Vorexamen in anorganischer Chemie ablegte. Vom Herbst 1939 bis Frühjahr 1941 erlernte ich unter Herrn Prof. Dr. P. Ruggli die präparativen und analytischen Methoden der organischen Chemie und bestand anschliessend das Vorexamen in organischer Chemie.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli entstand dann vorliegende Arbeit, die im Frühling 1943 zum Abschluss gebracht wurde.

Im Verlaufe meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Berger, Bernoulli, Buchner, Doerr, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Kuhn, Ruggli, Rupe, Senn, Vischer, Wehrli.

Allen diesen Herren möchte ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen bestens danken.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, möchte ich für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen für meine Dissertationsarbeit meinen aufrichtigen und bleibenden Dank aussprechen.